

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-315115

(43)Date of publication of application : 16.11.1999

(51)Int.Cl.

C08F 20/06

C08F 2/10

C08F 4/08

(21)Application number : 10-219326

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 03.08.1998

(72)Inventor : MAEDA YOSHIHIRO
ISHIDA GIYOKUSEI
YAMAGUCHI SHIGERU

(30)Priority

Priority number : 10 55490 Priority date : 06.03.1998 Priority country : JP

(54) (METH)ACRYLIC ACID-BASED POLYMER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a (meth)acrylic acid-based polymer excellent in dispersing capability and chelating capability and further, in addition, in anti-gelling property and to provide a method for producing the same efficiently by introducing sulfonic acid group quantitatively to terminals thereof and also polymerizing a monomer under an acidic condition.

SOLUTION: This method for producing a (meth)acrylic acid-based polymer comprises performing a polymerization reaction under a condition of $\text{pH} < 5$ and < 40 mol.% degree of neutralization, by combinedly using each ≥ 1 kind of a persulfate salt and a bisulfite salt as initiators and ≥ 60 mol.% hydrophilic monomers containing (meth)acrylic acid so that the concentration of solid portion becomes $\geq 40\%$ at the completion of the polymerization reaction. The obtained polymer has a weight-averaged molecular weight within a range of 3,000-15,000, sulfonic acid groups at its terminals and < 2.0 anti-gelling capability defined by the formula: $Q = \frac{\text{the degree of gelation}}{\text{weight-averaged molecular weight}} \times 105$.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-315115

(43) 公開日 平成11年(1999)11月16日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F 1
C08F 20/06		C08F 20/06
2/10		2/10
4/08		4/08

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全13頁)

(21) 出願番号	特願平10-219326	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成10年(1998)8月3日	(72) 発明者	前田 喜浩 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
(31) 優先権主張番号	特願平10-55490	(72) 発明者	石田 玉青 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
(32) 優先日	平10(1998)3月6日	(72) 発明者	山口 繁 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 原 謙三

(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリル酸系重合体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 末端に定量的にスルホン酸基を導入するとともに、酸性条件下で単量体を重合することにより、分散能やキレート能に加え、さらに耐ゲル性に優れた低分子量の(メタ)アクリル酸系重合体と、この重合体を効率的に製造する製造方法とを提供する。

【解決手段】 pH5未満かつ中和度40mol%未満の条件下で、開始剤系として過硫酸塩および重亜硫酸塩をそれぞれ1種類以上組み合わせて用い、(メタ)アクリル酸を含む親水性の単量体を60mol%以上用いて、重合反応終了時の固形分濃度が40%以上となるように重合反応を行う。得られる重合体は、重量平均分子量が3,000~15,000の範囲内にあり、末端にスルホン酸基を有するとともに、次式、

$Q = \text{ゲル化度} \times 10^5 / \text{重量平均分子量}$

で定義される耐ゲル能Q値が2.0未満となっている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】50～100mol%の(メタ)アクリル酸、および0～50mol%の、(メタ)アクリル酸に共重合可能な水溶性モノエチレン性不飽和単量体を水溶液中で重合してなる重合体であって、末端にスルホン酸基を有するとともに、次式、 $Q = \text{ゲル化度} \times 10^5 / \text{重量平均分子量}$ で定義される耐ゲル能Q値が2.0未満であることを特徴とする(メタ)アクリル酸系重合体。

【請求項2】重合平均分子量が3,000～15,000の範囲内にあることを特徴とする請求項1記載の(メタ)アクリル酸系重合体。

【請求項3】重合反応が終了した時点での水溶液中の固形分濃度が40%以上となっていることを特徴とする請求項1または2記載の(メタ)アクリル酸系重合体。

【請求項4】(メタ)アクリル酸を50mol%以上含む親水性の単量体を60mol%以上用いるとともに、該単量体を重合反応させる際のpHが5未満かつ中和度が40mol%未満であり、さらに開始剤系として、過硫酸塩および重亜硫酸塩をそれぞれ1種類以上組み合わせて用いることを特徴とする(メタ)アクリル酸系重合体の製造方法。

【請求項5】(メタ)アクリル酸を50mol%以上含む親水性の単量体を60mol%以上用いるとともに、該単量体を重合反応させる際のpHが5未満かつ中和度が40mol%未満であり、さらに、重合反応終了時の固形分濃度が40%以上であるとともに、得られる重合体の重量平均分子量が3,000～15,000の範囲内にあることを特徴とする(メタ)アクリル酸系重合体の製造方法。

【請求項6】過硫酸塩および重亜硫酸塩をそれぞれ1種類以上組み合わせて用いるに際し、過硫酸塩を重量比で1とした場合に、重亜硫酸塩を重量比で0.5～5の範囲内となるように用いるとともに、重合反応系に添加される過硫酸塩および重亜硫酸塩の合計量が単量体1mol当たり2～20g当量の範囲内であることを特徴とする請求項4記載の(メタ)アクリル酸系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水系の分散剤、スケール防止剤、あるいは洗剤ビルダーなどの用途として好適に用いられる(メタ)アクリル酸系重合体と、その製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、ポリアクリル酸やポリマレイン酸などの水溶性重合体のうち、低分子量のものは、無機顔料や金属イオンなどの分散剤やスケール防止剤、あるいは洗剤ビルダーなどに好適に用いられている。このような低分子量の水溶性重合体を得る方法としては、たとえば、①特開昭64-38403号公報や②特開平5

ー86125号公報などに開示されている方法が知られている。

【0003】上記①の公報に開示されている方法では、水溶性アゾ系ラジカル重合開始剤を用いて、一種または二種以上の水溶性のビニルモノマー(エチレン性単量体)をラジカル重合させる際に、亜硫酸イオンをモノマーに対して0.1～30mol%存在させている。このとき用いられるモノマーは、水溶性ビニルモノマーであれば特に限定されず、この方法を用いれば、分子量数万までの低分子量の水溶性重合体を再現性よく得ることができる。

【0004】また、上記②の公報に開示されている方法では、アクリル酸またはアクリル酸塩をpH6～9の範囲(中和条件下)に保ちながら水溶液重合することによって、95mol%以上のアクリル酸またはアクリル酸塩を有する水溶性ポリマーを得ている。このときの重合体の平均分子量は300～10,000であり、分散度は1.3～2.3となっている。この方法により得られる水溶性ポリマーは、低分子量かつ分散度も狭い(分子量分布が狭い)ため、高い分散能を有し、各種分散剤や洗剤ビルダーなどに好適に用いられるものとなっている。

【0005】さらに、③特公昭60-24806号公報には、アクリル酸塩系低分子量重合体の製造方法が開示されている。この③の公報の方法では、(A)アクリル酸アルカリ金属塩、(B)アクリルアミドまたは(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(C)上記(A)および(B)成分と共重合可能な親水性単量体とを、所定の成分比で、(A)成分1モルに対して空気10リットル以上、重合温度80℃以下の条件となるように水溶液重合を行っている。

【0006】この方法により得られるアクリル酸塩系の水溶性重合体は、分子量が500～100,000の範囲内であるとともに分子量分布が狭く、また、不純物がない上に着色も少ない。しかも、この水溶性重合体の直鎖の末端または側鎖には、1分子当たり0.5～1.5個のスルホン酸基が導入されている。それゆえ、上記水溶性重合体は、分散能やキレート能に優れており、無機顔料の分散剤、洗剤ビルダー、洗浄剤、スケール防止剤に好適に用いることができるものとなっている。

【0007】また、上述したような水溶性重合体ではないが、低分子量の重合体を製造する技術として、④USP 3,646,099号公報に開示されている方法を挙げることができる。この公報に開示されている低分子量の重合体は導電性塗料用であり、(メタ)アクリロニトリルと疎水性単量体とを重合してなるもので、疎水性単量体が40mol%以上必須となっている。この方法では、25,000以下の分子量の重合体を製造することが可能となっている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上述した各

方法を用いても、分散能やキレート能に優れるとともに、さらに耐ゲル性にも優れた低分子量の水溶性重合体を効率よく製造することは、未だ不十分であるという問題点を有している。

【0009】具体的には、上記①または②の公報に開示されている技術では、重合体末端や側鎖に対して定量的にスルホン酸基を導入することが難しい。そのため、得られる水溶性重合体の分散能やキレート能は十分に優れているとはいいがたく、分散剤や洗剤ビルダー、洗浄剤、スケール防止剤としての用途に最適なものとはなっていない。

【0010】一方、上記③の公報に開示されている技術では、得られる水溶性重合体にスルホン酸基をある程度導入することは可能である。しかしながら、この技術に用いられる単量体はアクリル酸塩（アルカリ金属塩）であるため、重合反応系はほぼ完全に中和された状態となっている。

【0011】このようなアクリル酸塩を用いた中和状態の重合では、反応系の固形分濃度を高くすると、重合が進行するに伴って反応系の水溶液における粘度が顕著に上昇することになり、得られる重合体の分子量が大幅に増大する傾向にある。それゆえ、③の公報における技術では、単量体の重合に際し、高濃度の条件下で低分子量の重合体を製造することができないために、製造効率が低くなるという問題点を有している。

【0012】さらに、④の公報に開示されている技術は、低分子量の重合体を良好に製造することが可能ではあるものの、疎水性単量体を40mol%以上用いて重合体を製造する技術であるため、得られる低分子量の重合体は水溶性とはならない。すなわち、④の公報に開示されている技術は、導電性塗料用の低分子量重合体を製造するための技術であって、単量体を単に水溶性のものに代えたとしても水溶性重合体を良好に製造することはできない。

【0013】また、上記低分子量の水溶性重合体が分散剤やスケール防止剤、洗剤ビルダーなどに好適に用いられるためには、該水溶性重合体の分散能やキレート能の他に、ゲル化しない性質である耐ゲル性が優れていることが好ましい。しかしながら、上記各公報に開示されている技術では、耐ゲル性に優れた水溶性重合体を得ることができず、分散剤やスケール防止剤、洗剤ビルダーなどとしての十分な性能を有する水溶性重合体を得ることができない。

【0014】本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものであって、その目的は、末端に定量的にスルホン酸基を導入するとともに、酸性条件下で（メタ）アクリル酸を含む単量体組成物を重合することにより、分散能やキレート能に加えて、耐ゲル性にも優れた低分子量の（メタ）アクリル酸系重合体と、この重合体を効率的に製造する製造方法とを提供することである。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記従来の問題を解決すべく鋭意検討した結果、（メタ）アクリル酸を少なくとも50mol%以上含むとともに、末端にスルホン酸基を有し、耐ゲル能が2.0未満である

（メタ）アクリル酸系重合体が、分散能やキレート能に加えて、耐ゲル性にも優れた低分子量の水溶性重合体となることを見出した。

【0016】また、本発明者らは、（メタ）アクリル酸を少なくとも50mol%含む親水性単量体を60mol%以上用い、pH5未満かつ中和度40mol%未満の酸性条件下で、開始剤として過硫酸塩および重亜硫酸塩をそれぞれ1種類以上組み合わせ併用して上記単量体を重合することにより、分散能、キレート能に加え、特に耐ゲル性について優れた低分子量の水溶性重合体を効率よく製造することができることを見出した。

【0017】さらに、本発明者らは、（メタ）アクリル酸を少なくとも50mol%以上含む親水性単量体を60mol%以上用い、pH5未満かつ中和度40mol%未満の酸性条件下で、上記単量体を滴下しながら重合した際に、単量体滴下終了時の固形分濃度を40%以上に設定し、かつ、重量平均分子量を3,000~15,000に設定することにより、分散能、キレート能に加えて、耐ゲル性にも優れた低分子量の水溶性重合体を効率よく製造することができることを見出して、本発明を完成させるに至った。

【0018】すなわち、本発明の請求項1記載の（メタ）アクリル酸系重合体は、上記の課題を解決するために、50~100mol%の（メタ）アクリル酸、および0~50mol%の、（メタ）アクリル酸に共重合可能な水溶性モノエチレン性不飽和単量体を水溶液中で重合してなる重合体であって、末端にスルホン酸基を有するとともに、次式、

$$Q = \text{ゲル化度} \times 10^5 / \text{重量平均分子量}$$

で定義される耐ゲル能Q値が2.0未満であることを特徴としている。

【0019】上記請求項1記載の構成によれば、上記（メタ）アクリル酸系重合体は、重合体末端にスルホン酸基を有していることから、低分子量の重合体とはいえ、従来の耐ゲル性を有する重合体に比べて分子量が比較的大きくなっているにも関わらず、上記従来の重合体以上の良好な耐ゲル性を示すことができる。そのため、上記（メタ）アクリル酸系重合体は、分散剤やスケール防止剤、洗剤ビルダーなどの用途に好適に用いることができる。

【0020】本発明の請求項2記載の（メタ）アクリル酸系重合体は、上記の課題を解決するために、上記請求項1記載の構成に加えて、重合平均分子量が3,000~15,000の範囲内にあることを特徴としている。

【0021】上記請求項2記載の構成によれば、重量平

均分子量がこの範囲内であれば、上記（メタ）アクリル酸系重合体は、分散能、キレート能、および耐ゲル性といった各種性能を最も効果的に発揮することができる。そのため、分散剤やスケール防止剤、洗剤ビルダーなどの用途に、より一層好適に用いることができる。

【0022】本発明の請求項3記載の（メタ）アクリル酸系重合体は、上記の課題を解決するために、上記請求項1または2記載の構成に加えて、重合反応が終了した時点での水溶液中の固形分濃度が40%以上となっていることを特徴としている。

【0023】上記請求項3記載の構成によれば、重合反応系において固形分濃度が高くなっているために、効率よく低分子量の重合体が得られる。そのため、上記（メタ）アクリル酸系重合体は、その製造効率を大幅に上昇させたものとしてすることができる。

【0024】本発明の請求項4記載の（メタ）アクリル酸系重合体の製造方法は、上記の課題を解決するために、（メタ）アクリル酸を50mol%以上含む親水性の単量体を60mol%以上用いるとともに、該単量体を重合反応させる際のpHが5未満かつ中和度が40mol%未満であり、さらに開始剤系として、過硫酸塩および重亜硫酸塩をそれぞれ1種類以上組み合わせて用いることを特徴としている。

【0025】また、本発明の請求項5記載の（メタ）アクリル酸系重合体の製造方法は、上記の課題を解決するために、（メタ）アクリル酸を50mol%以上含む親水性の単量体を60mol%以上用いるとともに、該単量体を重合反応させる際のpHが5未満かつ中和度が40mol%未満であり、さらに、重合反応終了時の固形分濃度が40%以上であるとともに、得られる重合体の重量平均分子量が3,000~15,000の範囲内にあることを特徴としている。

【0026】上記請求項4または5記載の方法によれば、重合反応をpH5未満かつ中和度40mol%未満の酸性条件下で行うことによって、重合反応系の水溶液の粘度の上昇を抑制し、低分子量の重合体を良好に製造することができる。しかも、従来よりも高濃度の条件下で重合反応を進行させることができるため、製造効率を大幅に上昇させることができる。

【0027】さらに、請求項4記載の方法のように、開始剤系として、過硫酸塩および重亜硫酸塩をそれぞれ1種類以上組み合わせて用いることにより、得られる（メタ）アクリル酸系重合体にスルホン酸基を定量的に導入できる。しかも、スルホン酸基を定量的に導入できるということは、開始剤系としての過硫酸塩および重亜硫酸塩が開始剤として非常に良好に機能していることを示している。そのため、重合反応系に過剰な開始剤を添加する必要がなく、重合体の製造コストの上昇を抑制し、製造効率を向上させることができる。

【0028】また、請求項5記載の方法のように、重合

反応終了時の固形分濃度が高ければ、高濃度かつ一段で重合を行うことができる。そのため、従来の製造方法では場合によっては必要であった濃縮工程を省略することができる。それゆえ、（メタ）アクリル酸系重合体の生産性が大幅に向上し、製造コストの上昇も抑制することが可能となる。

【0029】しかも、得られる（メタ）アクリル酸系重合体の重量平均分子量が上記の範囲内であれば、重合反応系に対する開始剤の添加量の増量を抑制することができるため、コスト面でより有利となる。これに加えて、該（メタ）アクリル酸系重合体は、分散能、キレート能、および耐ゲル性といった各種性能を最も効果的に発揮するものとしてすることができる。

【0030】本発明の請求項6記載の（メタ）アクリル酸系重合体の製造方法は、上記の課題を解決するために、上記請求項4記載の構成に加えて、過硫酸塩および重亜硫酸塩をそれぞれ1種類以上組み合わせて用いるに際し、過硫酸塩を重量比で1とした場合に、重亜硫酸塩を重量比で0.5~5の範囲内となるように用いるとともに、重合反応系に添加される過硫酸塩および重亜硫酸塩の合計量が単量体1mol当たり2~20g当量の範囲内であることを特徴としている。

【0031】上記請求項6記載の方法によれば、上記所定量の開始剤系に過硫酸塩だけでなく、さらに、重亜硫酸塩を上記の範囲内で加えることで、得られる重合体が必要以上に高分子量化することが抑制される。そのため、重合反応系に重亜硫酸塩を加えることで、低分子量の重合体を効率よく製造することができる。

【0032】

【発明の実施の形態】本発明の実施の一形態について、以下に詳細に説明する。本発明にかかる（メタ）アクリル酸系重合体を得るために用いられる単量体組成物は、第一の単量体（以下、単量体（I）とする）および第二の単量体（以下、単量体（II）とする）からなっている。

【0033】上記単量体（I）としては（メタ）アクリル酸が用いられ、単量体（II）としては水溶性モノエチレン性不飽和単量体が用いられる。上記単量体組成物中の単量体（I）と単量体（II）との混合比としては、好ましくは、単量体（I）50~100mol%、単量体（II）0~50mol%であり、より好ましくは、単量体（I）70~100mol%、単量体（II）0~30mol%である。

【0034】上記単量体（I）として用いられる（メタ）アクリル酸としては、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、およびこれらの混合物などを好適に用いることができる。

【0035】上記単量体（II）として用いられる水溶性モノエチレン性不飽和単量体としては、具体的には、上記単量体（I）、すなわち（メタ）アクリル酸をナトリ

ウムやカリウムなどのアルカリ金属により部分中和した塩、または完全中和した塩；単量体 (I) をアンモニア、あるいはモノエタノールアミンやトリエタノールアミンなどの有機アミン類により部分中和した塩、または完全中和した塩；クロトン酸、 α -ヒドロキシアクリル酸などのモノエチレン性不飽和脂肪族モノカルボン酸；上記モノエチレン性不飽和モノカルボン酸をアルカリ金属により部分中和した塩、または完全中和した塩；上記モノエチレン性不飽和モノカルボン酸をアンモニア、あるいはモノエタノールアミンやトリエタノールアミンなどの有機アミン類により部分中和した塩、または完全中和した塩；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのモノエチレン性不飽和脂肪族ジカルボン酸；上記モノエチレン性不飽和ジカルボン酸をアルカリ金属により部分中和した塩、または完全中和した塩；上記モノエチレン性不飽和ジカルボン酸をアンモニア、あるいはモノエタノールアミンやトリエタノールアミンなどの有機アミン類により部分中和した塩、または完全中和した塩；ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸などのスルホン酸基を有するモノエチレン性不飽和単量体；上記モノエチレン性不飽和単量体をアルカリ金属により部分中和した塩、または完全中和した塩；上記モノエチレン性不飽和単量体をアンモニア、あるいはモノエタノールアミンやトリエタノールアミンなどの有機アミン類により部分中和した塩、または完全中和した塩；3-メチル-2-ブテン-1-オール（プレノール）、3-メチル-3-ブテン-1-オール（イソプレノール）などの水酸基を含有する不飽和炭化水素；などを挙げることができるが特に限定されるものではない。

【0036】単量体 (II) としては、上記の各化合物から必要に応じて1種類または2種類以上を適宜選択して用いることができる。また、上記化合物の中でも、特に、不飽和脂肪族ジカルボン酸、スルホン酸基を含有する不飽和炭化水素、およびそれらの部分または完全中和塩より選択される1種類または2種類以上の化合物を用いることがより好ましい。

【0037】上記その他の単量体として疎水性の化合物を用いても構わない。しかしながら、このような疎水性の単量体をその他の単量体に用いると、得られる（メタ）アクリル酸系重合体の耐ゲル性を著しく悪化させることがあるため、できる限り用いないことが好ましい。

【0038】もし、上記疎水性の単量体をその他の単量体に加える場合は、少なくとも重合反応系における全単量体の40mol%未満でなければならない。換言すれば、上記単量体 (I) および単量体 (II) を合わせた親水性の単量体の比率は、重合反応系における全単量体の60mol%以上となっている必要がある。上記疎水性の単量体の比率が全単量体の40mol%を超えると、得られる（メタ）アクリル酸系重合体の耐ゲル性は確實

に悪化するため、本発明にかかる耐ゲル性に優れた（メタ）アクリル酸系重合体を得ることができなくなる。

【0039】本発明において、上記単量体 (I) および単量体 (II) を重合する際に重合反応系に用いられる溶媒としては、水性の溶媒であることが好ましく、特に好ましくは水である。また、上記単量体 (I) や単量体

(II) の溶媒への溶解性を向上させるために、各単量体の重合に悪影響を及ぼさない範囲で有機溶媒を適宜加えてもよい。

【0040】上記有機溶媒としては、具体的には、メタノール、エタノールなどの低級アルコール；ジメチルホルムアルデヒドなどのアミド類；ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類；などから、1種類または2種類以上を適宜選択して用いることができる。

【0041】本発明において、上記単量体 (I) および単量体 (II) を重合させるために用いられる開始剤系としては、1種類または2種類以上の過硫酸塩および1種類または2種類以上の重亜硫酸塩を併用して用いている。上記過硫酸塩および重亜硫酸塩の添加比率は、重量比で過硫酸塩1に対して、重亜硫酸塩は0.5～5の範囲内であることが好ましく、1～4の範囲内であることがより好ましい。

【0042】過硫酸塩1に対して重亜硫酸塩が0.5未満であると、重亜硫酸塩による効果が十分ではなくなる。そのため、末端に定量的にスルホン酸基を導入することができなくなるとともに、得られる（メタ）アクリル酸系重合体の重量平均分子量も高くなる傾向にある。

【0043】一方、過硫酸塩1に対して重亜硫酸塩が5を超えると、重亜硫酸塩による効果が添加比率に伴うほど得られない状態で、重合反応系において重亜硫酸塩が無駄に消費されることになる。しかも、重亜硫酸塩は重合反応系で分解され、亜硫酸ガスを発生することにもなる。

【0044】上記過硫酸塩および重亜硫酸塩の添加量は、単量体1モルに対して、過硫酸塩および重亜硫酸塩の合計量が2～20gであることが好ましく、6～15gであることがより好ましい。この範囲内で過硫酸塩および重亜硫酸塩を添加すると、得られる（メタ）アクリル酸系重合体の末端に定量的にスルホン酸基を導入することが可能となる。

【0045】上記過硫酸塩および重亜硫酸塩の添加量が少なすぎると、得られる（メタ）アクリル酸系重合体の末端に定量的にスルホン酸基を導入することができなくなり、該重合体の重量平均分子量が高くなる傾向にある。一方、添加量が多すぎると、過硫酸塩および重亜硫酸塩の効果が添加量に伴うほど得られなくなり、逆に、得られる（メタ）アクリル酸系重合体の純度が低下するなどの悪影響を及ぼすことになる。

【0046】上記過硫酸塩としては、具体的には、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、および過硫酸アンモニ

10

20

30

40

50

ウムを挙げることができる。一方、重亜硫酸塩としては、重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム、重亜硫酸アンモニウムを挙げることができる。

【0047】上記のように、50mol%以上の単量体 (I) と 0~50mol% の範囲内の単量体 (II) とを少なくとも含む単量体組成物を、後述する酸性条件下で、過硫酸塩および重亜硫酸塩を開始剤系として用いて重合することにより、本発明にかかる (メタ) アクリル酸系重合体の重合体末端にはスルホン酸基が定量的に導入される。そのため、本発明にかかる (メタ) アクリル酸系重合体は、カルシウムなどの金属塩で凝集することがなく、良好な耐ゲル性を有しているものとなっている。なお、耐ゲル性の評価については、後述する。

【0048】従来では、耐ゲル性を有する重合体は、低分子量の重合体の中でも特に分子量が小さいものであった。すなわち、良好な耐ゲル性を得るためには低分子重量である重合体の分子量をさらに小さくすることが必要であった。しかしながら、分子量が小さすぎる重合体は、分散剤やスケール防止剤、洗剤ビルダーなどの用途には好適に用いることができなかった。

【0049】これに対して、本発明にかかる (メタ) アクリル酸系重合体は、その製造過程において、重合体末端にスルホン酸基を定量的に導入することができる。そのため、上記 (メタ) アクリル酸系重合体は、低分子量の重合体ではあるが、従来の耐ゲル性を有する重合体に比べて分子量が比較的大きくなっているにも関わらず、良好な耐ゲル性を示すことができる。そのため、分散剤やスケール防止剤、洗剤ビルダーなどの用途に好適に用いることができる。

【0050】また、スルホン酸基を定量的に導入できるということは、開始剤系としての過硫酸塩および重亜硫酸塩が開始剤として非常に良好に機能していることを示している。そのため、重合反応系に過剰な開始剤を添加する必要がなく、重合体の製造コストの上昇を抑制し、製造効率を向上させることができる。

【0051】さらに、重亜硫酸塩を開始剤系に加えることで、得られる重合体が必要以上に高分子量化することが抑制される。そのため、重合反応系に重亜硫酸塩を加えることで、低分子量の重合体を効率よく製造することができる。

【0052】なお、本発明にかかる (メタ) アクリル酸系重合体および (メタ) アクリル酸系重合体の製造方法に用いられる開始剤系としては、上記過硫酸塩および重亜硫酸塩の組み合わせが好適に用いられるが、この組み合わせに特に限定されるものではなく、スルホン酸基を導入可能であり、低分子量の重合体を一段で重合できる開始剤系であればよい。

【0053】上記単量体 (I) および単量体 (II) の重合に際して、反応温度は、90℃以上であり、より好ましくは水性の溶媒中における該溶媒の沸点近傍の温度で

ある。圧力は特に限定されるものではなく、常圧 (大気圧) 下、減圧下、加圧下の何れの圧力下であってもよい。

【0054】上記単量体 (I) および単量体 (II) の重合反応は酸性条件下で行われるが、具体的には、pH 5 未満かつ中和度 40mol% 未満である。重合に用いられる単量体が上記単量体 (I) のみの場合には、中和度は、好ましくは、20mol% 未満であり、より好ましくは 10mol% 以下である。一方、上記単量体 (I) に加えて単量体 (II) を用いて重合を行う場合に、該単量体 (II) の一部または全量を初期に仕込むことが可能であるが、このときの重合反応中の中和度は、好ましくは 30mol% 未満であり、特に好ましくは 5mol% 以上 30mol% 未満の範囲内である。

【0055】従来では、pH 5 以上または中和度 40mol% 以上の条件下で重合反応を行うと、重合が進行するに伴い重合反応系の水溶液の粘度の上昇が顕著となる。そのため、得られる重合体の分子量が必要以上に増大して低分子量の重合体が得られなくなるという問題点を有していた。しかしながら、pH 5 未満かつ中和度 40mol% 未満の条件下で重合を行うことにより、重合反応系の水溶液の粘度が上昇することがなく、低分子量の重合体を良好に製造することができる。しかも、従来よりも高濃度の条件下で重合反応を進行させることができるため、製造効率を大幅に上昇させることができる。

【0056】特に、本発明にかかる重合体の製造方法では、上記のような酸性条件下で重合反応を行うことにより、高濃度かつ一段で重合を行うことができる。そのため、従来の製造方法では場合によっては必要であった濃縮工程を省略することができる。それゆえ、(メタ) アクリル酸系重合体の生産性が大幅に向上し、製造コストの上昇も抑制することが可能となる。

【0057】なお、上述したように、単量体 (I) と単量体 (II) とを共重合させる場合には、各単量体の反応性も踏まえた上で、最も好ましい中和度の範囲は、5mol% 以上 30mol% 未満の範囲内である。中和度がこの範囲内となっている条件下では、単量体 (I) と単量体 (II) とを最も良好に共重合することが可能である。

【0058】また、本発明にかかる重合体の製造方法では、酸性条件下で重合を行うために、得られる (メタ) アクリル酸系重合体の中和度は、重合が終了した後に、たとえば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどのアルカリ土類金属の水酸化物、アンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの有機アミン類で代表されるようなアルカリ成分を適宜添加することによって設定することができる。また、上記アルカリ成分は 1 種類のみを用いても良いし、2 種類以上の混合物を用いても良い。

【0059】なお、従来の完全中和方式や部分中和方式で得られる(メタ)アクリル酸系重合体を脱塩処理することで、中和度を設定することは可能ではあるが、この場合、脱塩工程の追加により製造工程が煩雑化するとともに、製造コストも上昇することになるため、実用的でない。

【0060】重合に際しては、上記単量体(I)、単量体(II)、および開始剤系としての過硫酸塩および重亜硫酸塩は、それぞれ水性の溶媒に対して、所定の滴下時間に渡って連続的に滴下される。この滴下時間は、30分〜240分であることが好ましく、45分〜180分であることがより好ましい。なお、単量体(II)は、一部または全量を初期仕込みとすることができる。

【0061】滴下時間が30分以下であると開始剤系として添加する過硫酸塩および重亜硫酸塩による効果が効率的になされなくなる。そのため、得られる(メタ)アクリル酸系重合体に対して、末端に定量的にスルホン酸を導入することができなくなり、該重合体の重量平均分子量が高くなる傾向にある。一方、滴下時間が240分を超えると、(メタ)アクリル酸系重合体の生産性が著しく悪化するため好ましくない。

【0062】上記各成分の滴下に際しては、滴下速度は特に限定されるものではない。たとえば、滴下の開始から終了まで滴下速度は一定であってもよく、必要に応じて、時間の経過に伴い滴下速度を変化させてもよい。しかしながら、上記各成分の滴下は、滴下終了後に、重合反応系における固形成分の濃度、すなわち単量体の重合固形分濃度を40%以上とするように行う。つまり、重合反応が終了した時点での固形分濃度が40%以上となっていればよい。

【0063】このように重合反応系において固形分濃度を高くすると、従来の方法では、重合反応の進行に伴う反応溶液の粘度の上昇が顕著となり、得られる重合体の分子量も大幅に高くなるという問題点を生じていた。しかしながら、本発明では、重合反応は酸性側(pH5未満かつ中和度40mol%未満)でなされているために、重合反応の進行に伴っても反応溶液の粘度の上昇を抑制することができる。そのため、重合反応を高濃度の条件下で行っても低分子量の重合体を得ることができるので、重合体の製造効率を大幅に上昇させることができる。

【0064】得られる(メタ)アクリル酸系重合体の重量平均分子量は、3,000〜15,000であり、好ましくは3,000〜10,000である。重量平均分子量がこの範囲内であれば、上記(メタ)アクリル酸系重合体は、分散能、キレート能、および耐ゲル性といった各種性能を最も効果的に発揮することができる。

【0065】通常、分散剤やスケール防止剤などに用いられる低分子量の水溶性重合体では、分子量が1,000以上であると、該水溶性重合体の分子量が小さいほど(す

なわち分子量が1,000に近づくほど)分散能および耐ゲル性は高い性能を示すことになる。一方、キレート能は、該水溶性重合体の分子量が大きいほど高い性能を示すことになる。それゆえ、従来の水溶性重合体では、分散能、キレート能、および耐ゲル性の三つの性能を全て良好に向上させることが困難であった。

【0066】これに対して、上記(メタ)アクリル酸系重合体はその末端にスルホン酸基が導入されているため、分子量が比較的大きくても上記分散能および耐ゲル性は良好なものとなる。特に、分子量の大きさを考慮した上で上記耐ゲル性は、相対的に非常に良好な性能を示すことになる。それゆえ、上記本発明にかかる(メタ)アクリル酸系重合体は、従来の同程度の分子量を有する(メタ)アクリル酸系重合体と同じキレート能を示すことに加え、高い分散能および非常に優れた耐ゲル性を示すものとなっている。

【0067】また、耐ゲル性を示す従来の低分子量の水溶性重合体を製造するに当たり、その重合反応系に添加する開始剤は、高分子量の重合体を製造する場合よりも増量する必要がある。しかしながら、上記本発明にかかる(メタ)アクリル酸系重合体は、その分子量が比較的大きいために、重合反応系に添加する開始剤の増量を抑制することができる。そのため、本発明にかかる(メタ)アクリル酸系重合体の製造方法は、耐ゲル性を示す従来の水溶性重合体の製造方法に比べてコスト的に非常に有利となる。

【0068】上記耐ゲル性は、本実施の形態では、耐ゲル能Q値として算出して評価した。耐ゲル能Q値の算出は、重合体のゲル化度および重量平均分子量から次式を用いて算出している。

【0069】 $Q = \text{ゲル化度} \times 10^5 / \text{重量平均分子量}$
本発明にかかる(メタ)アクリル酸系重合体では、上記耐ゲル能Q値が2.0以下となっている。耐ゲル能Q値がこの範囲内であれば、非常に良好な耐ゲル性を有していることを示す。

【0070】上記式におけるゲル化度としては、重合体のゲル化の度合を測定する従来公知の方法を好適に用いることができる。たとえば、緩衝液中に、本発明にかかる(メタ)アクリル酸系重合体の低濃度水溶液(たとえば1重量%)と塩化カルシウム水溶液とを加えて混合することにより試験液を調製し、この試験液を、所定の温度および所定の時間(たとえば90℃、1時間)で精置した後に、紫外線(UV)波長域で該試験液の吸光度を測定することによりゲル化度を測定することができる。

【0071】以上のように、本発明にかかる(メタ)アクリル酸系重合体は、末端にスルホン酸基を有しているとともに、高い耐ゲル性を有しているものである。そのため、上記重合体は、末端のスルホン酸基により分散能やキレート能を向上させることができるとともに、さらに高い耐ゲル性を有していることになる。その結果、上

記重合体は、無機顔料の分散剤やスケール防止剤、洗剤ビルダーなどとして好適に用いることができる。

【0072】また、本発明にかかる（メタ）アクリル酸系重合体の製造方法は、開始剤系として、過硫酸塩および重亜硫酸塩をそれぞれ1種類以上組み合わせて用いて、（メタ）アクリル酸を含む親水性の単量体を酸性条件下（pH5未満かつ中和度40mol%未満）で重合する方法である。

【0073】このとき、重合反応終了時の重合固形分濃度が40%以上であるとともに、得られる重合体の重量平均分子量が3,000~15,000の範囲内になっていることが特に好ましい。

【0074】これによって、分散能やキレート能に加え、さらに耐ゲル性に優れた（メタ）アクリル酸系の重合体を効率よく製造することができる。そのため、無機顔料の分散剤やスケール防止剤、洗剤ビルダーなどとして好適に用いることができる重合体を高品位かつ低コストで製造することができる。さらに、重合反応系に添加する開始剤の量の増加を抑制することができるなど、コストを低減することも可能となっている。

【0075】

【実施例】以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。なお、実施例および比較例に記載の「%」は、「重量%」を示す。また、本発明にかかる（メタ）アクリル酸系重合体の重量平均分子量、耐ゲル能、および末端スルホン酸基は、以下に示す方法により測定または定量した。

【0076】（メタ）アクリル酸系重合体の重量平均分子量（以下、 M_w と略す）は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定した。このときのGPCのカラムとしては、昭和電工製：商品名GF-7MHQを用いた。移動相としては、リン酸二水素ナトリウム12水和物34.5gとリン酸二水素ナトリウム2水和物46.2gとにイオン交換水（以下、純水とする）を加えて全量を5,000gとしたものを、さらに0.45 μ mのメンブランフィルターで濾過した水溶液を用いた。なお、ここで用いた試薬は何れも特級である。また、以下のゲル化度の測定や各実施例に用いる試薬も全て特級のものをを用いている。検出器としては、ウォータース製：モデル481型（検出波長UV：214nm）を用いた。ポンプとしては、日立製作所製：商品名L-7110を用いた。移動相の流量は0.5ml/分とし、温度は35℃とした。検量線は、創和科学製のポリアクリル酸ナトリウム標準サンプルを用いて作成した。

【0077】ゲル化度の測定においては、まず、ホウ酸緩衝溶液、塩化カルシウム水溶液、および1%重合体溶液を調製した。ホウ酸緩衝溶液は、ホウ酸7.42g、塩化ナトリウム1.75g、およびホウ酸ナトリウム1

0水和物7.63gに純水を加えて全量を1,000gとしたものである。塩化カルシウム水溶液は、塩化カルシウム2水和物0.735gに純水を加えて全量を2,500gとしたものである。1%重合体水溶液は、本発明にかかる重合体を純水で希釈して1%としたものを用いた。

【0078】次に、上記各溶液を所定の順序および所定の量で500mlのトールビーカーに仕込んだ。この所定の順序および所定の量を示すと、第一番目として純水250mlを仕込み、第二番目としてホウ酸緩衝溶液10mlを仕込み、第三番目として1%重合体水溶液5mlを仕込み、最後に塩化カルシウム水溶液250mlを仕込んだ。

【0079】この順序で仕込まれた各溶液を混合することにより本発明にかかる重合体をゲル化させて試験液とした。試験液を仕込んだトールビーカーに蓋をして、あらかじめ90℃に調整しておいた恒温槽に該トールビーカーを1時間静置した。1時間経過後、直ちに試験液を5cmの石英セルに入れ、UV波長380nmにおける吸光度 a を測定した。

【0080】一方、上記試験液として仕込まれる四つの成分のうち、塩化カルシウム水溶液250mlを純水250mlに代えてブランク溶液とした。このブランク溶液に対して、上記試験液と同様の操作を行い、UV波長380nmでブランク溶液の吸光度（ブランク値） b を測定した。そして、上記吸光度 a およびブランク値 b から、ゲル化度を次式のようにして算出した。

【0081】ゲル化度 $= a - b$

このゲル化度を用いて、次式に基づき耐ゲル能 Q 値を算出した。

【0082】 $Q = \text{ゲル化度} \times 10^5 / M_w$

末端スルホン酸基の定量は、まず、水溶液の状態で行われる本発明にかかる（メタ）アクリル酸系重合体を $^1\text{H-NMR}$ （ D_2O 溶媒）で測定した。その結果、過硫酸塩（ NaPS ）単独で重合反応を行った場合には見られない、スルホン酸基由来のメチレン水素のピーク（2.4ppm付近）およびスルホン酸基由来のメチン水素のピーク（3.0ppm付近）が検出された。

【0083】そこで、これらピークとポリアクリル酸ナトリウムの主鎖中のメチレン水素およびメチン水素（約1~2.2ppm付近）のピークの合計との積分比を算出し、各実施例で得られた（メタ）アクリル酸系重合体の末端スルホン酸基の定量を行った。なお、下記実施例では、何れも重亜硫酸ナトリウム（ SBS ）およびアクリル酸（ AA ）の仕込みmol比は $\text{SBS}/\text{AA} = 1/13$ である。次に、本発明の具体的な実施例について説明する。

【0084】〔実施例1〕還流冷却器、攪拌機を備えた容量5リットルのSUS製セパラブルフラスコに、純水300gを仕込み（初期仕込）、攪拌下、沸点まで昇温

した。次いで攪拌下、沸点還流状態の重合反応系中に 80% アクリル酸水溶液（以下、80% AA と略す）720 g（すなわち 8 mol）、15% 過硫酸ナトリウム水溶液（以下、15% NaPS と略す）106.7 g

（対単量体投入量に換算すると 2 g/mol）、35% 重亜硫酸ナトリウム水溶液（以下、35% SBS と略す）182.9 g（対単量体投入量に換算すると 8 g/mol）、および純水 126.5 g をそれぞれ別個の滴下ノズルより 120 分間に渡って滴下した。

【0085】滴下終了後、さらに 30 分間に渡って反応溶液を沸点還流状態に保持（熟成）して重合を完結せしめた。重合の完結後、反応溶液を放冷し、48% 水酸化ナトリウム水溶液（以下、48% NaOH と略す）600 g（すなわち 7.2 mol）を攪拌下、反応溶液に徐々に滴下して中和した。このようにして固形分濃度 40%、最終中和度 90% のポリアクリル酸ナトリウム（1）（以下、重合体（1）とする）の水溶液を得た。得られた重合体（1）の重量平均分子量 Mw、耐ゲル能 Q 値、および末端スルホン酸基の量（実測値）を定量した。その結果を表 1 に示す。

【0086】〔実施例 2〕実施例 1 において、80% AA の滴下量を 810 g（すなわち 9 mol）とし、15% NaPS の滴下量を 240.0 g（対単量体投入量に換算すると 4 g/mol）とし、35% SBS の滴下量を 205.7 g（対単量体投入量に換算すると 8 g/mol）とし、純水の滴下量を 104.8 g とした以外は同様にして重合反応を行った。その後、48% NaOH を 675 g（すなわち 8.1 mol）用いて中和することによって、固形分濃度 40%、最終中和度 90% のポリアクリル酸ナトリウム（2）（以下、重合体（2）とする）の水溶液を得た。

【0087】得られた重合体（2）の重量平均分子量 Mw、耐ゲル能 Q 値、および末端スルホン酸基の量（実測値）を実施例 1 と同様にして測定または定量した。その結果を表 1 に示す。

【0088】〔実施例 3〕実施例 2 において、15% NaPS の滴下量を 360.0 g（対単量体投入量に換算すると 6 g/mol）とし、純水の滴下量を 29.8 g とした以外は同様にして重合反応を行った。その後、実施例 2 と同量の 48% NaOH（675 g、すなわち 8.1 mol）で中和することによって、固形分濃度 40%、最終中和度 90% のポリアクリル酸ナトリウム（3）（以下、重合体（3）とする）の水溶液を得た。

【0089】得られた重合体（3）の重量平均分子量 Mw、耐ゲル能 Q 値、および末端スルホン酸基の量（実測値）を実施例 1 と同様にして測定または定量した。その結果を表 1 に示す。

【0090】〔実施例 4〕実施例 2 において、初期仕込の純水を 200 g とし、15% NaPS の滴下量を 480.0 g（対単量体投入量に換算すると 8 g/mol）

とし、純水の滴下量を 54.8 g とした以外は同様にして重合反応を行った。その後、実施例 2 と同量の 48% NaOH（675 g、すなわち 8.1 mol）で中和することによって、固形分濃度 40%、最終中和度 90% のポリアクリル酸ナトリウム（4）（以下、重合体（4）とする）の水溶液を得た。

【0091】得られた重合体（4）の重量平均分子量 Mw、耐ゲル能 Q 値、および末端スルホン酸基の量（実測値）を実施例 1 と同様にして測定または定量した。その結果を表 1 に示す。

【0092】〔実施例 5〕実施例 1 において、初期仕込の純水を 150 g とし、80% AA の滴下量を 900 g（すなわち 10 mol）とし、15% NaPS の滴下量を 266.7 g（対単量体投入量に換算すると 4 g/mol）とし、35% SBS の滴下量を 228.6 g（対単量体投入量に換算すると 8 g/mol）とし、純水の滴下量を 11.4 g とした以外は同様にして重合反応を行った。その後、48% NaOH を 750 g（すなわち 9 mol）用いて中和することによって、固形分濃度 45%、最終中和度 90% のポリアクリル酸ナトリウム（5）（以下、重合体（5）とする）の水溶液を得た。

【0093】得られた重合体（5）の重量平均分子量 Mw、耐ゲル能 Q 値、および末端スルホン酸基の量（実測値）を実施例 1 と同様にして測定または定量した。その結果を表 1 に示す。

【0094】〔実施例 6〕実施例 1 において、初期仕込の純水を 450 g とし、80% AA に代えて 100% メタクリル酸（以下、100% MA とする）を用い、この 100% MA の滴下量を 602 g（すなわち 7 mol）とし、15% NaPS の滴下量を 186.7 g（対単量体投入量に換算すると 4 g/mol）とし、35% SBS の滴下量を 160.0 g（対単量体投入量に換算すると 8 g/mol）とし、純水の滴下量を 137.8 g とした以外は同様にして重合反応を行った。その後、48% NaOH を 525 g（すなわち 6.3 mol）用いて中和することによって、固形分濃度 40%、最終中和度 90% のポリメタクリル酸ナトリウム（6）（以下、重合体（6）とする）の水溶液を得た。

【0095】得られた重合体（6）の重量平均分子量 Mw、耐ゲル能 Q 値、および末端スルホン酸基の量（実測値）を実施例 1 と同様にして測定または定量した。その結果を表 1 に示す。

【0096】次に、上記実施例に対する比較例について説明する。なお、比較例 1 は本発明における重亜硫酸塩の添加による効果を説明するためのものであり、比較例 2 は酸性条件下で重合する効果を説明するためのものであり、比較例 3 は末端スルホン酸基を導入することによる効果を説明するためのものであり、比較例 4 は疎水性単量体を導入することによる悪影響を説明するためのもの

のである。

【0097】〔比較例1〕実施例1において、初期仕込の純水を300gとし、80%AAの滴下量を810g（すなわち9mol%）とし、15%NaPSの滴下量を240g（対単量体投入量に換算すると4g/mol）とし、純水の滴下量を130.5gとした以外は同様にして重合反応を行った。その後、48%NaOHを675g（すなわち8.1mol）用いて中和することによって、固形分濃度40%、最終中和度90%の比較ポリアクリル酸ナトリウム（1）（以下、比較重合体（1）とする）の水溶液を得た。得られた比較重合体（1）の重量平均分子量Mw、および耐ゲル能Q値を実施例1と同様にして測定した。その結果を表1に示す。

【0098】〔比較例2〕実施例1において、80%AA、15%NaPS、35%SBS、および純水とともに、実施例1の後の中和の過程で添加している48%NaOHを、それぞれ実施例1と同量滴下し、この滴下以外は実施例1と同様にして重合反応を行った。なお、48%NaOHの滴下量は、実施例1における量と同一である。このように、実施例1のような酸性条件下での重合ではなく、中和型（塩型）の重合によって、固形分濃度40%、最終中和度90%の比較ポリアクリル酸ナトリウム（2）（以下、比較重合体（2）とする）の水溶液を得た。得られた比較重合体（2）の重量平均分子量Mw、および耐ゲル能Q値を実施例1と同様にして測定した。その結果を表1に示す。

【0099】〔比較例3〕上記実施例1ないし6および比較例1および2とは異なり、従来知られている重合方法、すなわち、固形分濃度20%でNaPSを2g/mol用いて、比較例2のように中和型で重合を行った。これによって、比較ポリアクリル酸ナトリウム（3）（以下、比較重合体（3）とする）の水溶液を得た。この比較重合体（3）は末端にスルホン酸基が導入されていない。また、この比較重合体（3）の重量平均分子量Mw、および耐ゲル能Q値を実施例1と同様にして測定

した。その結果を表1に示す。

【0100】〔比較例4〕実施例1において、初期仕込として、純水200gとイソプロピルアルコール233.7gとを仕込んだ。その後、80%AAの他に、疎水性単量体としてフェノキシポリエチレングリコールアクリレート（分子量Mw=236）を用い、滴下量を94.4gとした。また、15%NaPSの滴下量を224.6g（投入される単量体の総モル数に対する量に換算すると4g/mol）とし、35%SBSの滴下量を192.5g（投入される単量体の総モル数に対する量に換算すると8g/mol）とし、純水を66.9gとした。上記した条件以外は実施例1と同様にして重合反応を行った。すなわち、疎水性モノマーを約5mol%共重合させた。その後、48%NaOHを600g（すなわち7.2mol）用いて中和することによって、固形分濃度40%、最終中和度90%の比較ポリアクリル酸ナトリウム-フェノキシポリエチレングリコールアクリレート共重合体（4）（以下、比較重合体（4）とする）の溶液を得た。

【0101】なお、重合溶媒が純水のみでは、疎水性単量体であるフェノキシポリエチレングリコールアクリレートを滴下した際に均一系とならないため、上述したように、初期仕込としてイソプロピルアルコールを233.7gを仕込んでいる。

【0102】得られた比較重合体（4）の溶液からエバポレータによりイソプロピルアルコールを留去し、再度固形分濃度40%の水溶液に調製することによって、比較重合体（4）の水溶液を得た。この比較重合体（4）の重量平均分子量Mw、および耐ゲル能Q値を実施例1と同様にして測定した。その結果を表1に示す。

【0103】なお、上記各実施例における反応条件をまとめて表2に示しておく。

【0104】

【表1】

	固形分	重量平均分子量	耐ゲル能	末端スルホン酸基(SBS/AA)	
	(%)	Mw	Q	仕込比(mol比)	実測値(mol比)
重合体(1)	40	8,700	1.09	1/13	1/13.8
重合体(2)	40	7,200	1.32	1/13	1/16.7
重合体(3)	40	5,900	0.85	1/13	1/10.7
重合体(4)	40	4,000	1.68	1/13	1/14.7
重合体(5)	45	7,200	1.51	1/13	1/16.7
重合体(6)	40	4,600	1.24	1/13	1/17.1
比較重合体(1)	40	45,000	3.11	---	---
比較重合体(2)	40	63,000	4.24	---	---
比較重合体(3)	-	5,000	3.92	---	---
比較重合体(4)	40	9,000	2.54	---	---

【0105】

【表2】

	初期仕込	滴 下 量					中 和
	純 水	80%AA	100%MA	15%NaPS	35%SBS	純 水	48%NaOH
	g	g (mol)	g (mol)	g (g/mol)	g (g/mol)	g	g (mol)
実施例1	300	720 (8)	---	106.7 (2)	182.9 (8)	126.5	600 (7.2)
実施例2	300	810 (9)	---	240.0 (4)	205.7 (8)	104.8	675 (7.2)
実施例3	300	810 (9)	---	360.0 (6)	205.7 (8)	29.8	675 (7.2)
実施例4	200	810 (9)	---	480.0 (8)	205.7 (8)	54.8	675 (7.2)
実施例5	150	900 (10)	---	266.7 (4)	228.6 (8)	11.4	750 (7.2)
実施例6	450	---	602 (7)	186.7 (4)	160.0 (8)	137.8	525 (7.2)

【0106】表1の結果から明らかなように、本発明にかかる重合体(1)～(6)は、全て重量平均分子量Mwが9,000以下であり、高濃度の条件下であっても一段重合により低分子量の重合体が良好に得られることが分かった。また、各重合体の耐ゲル能Q値は全て2.0以下であり、非常に良好な耐ゲル性を有していることが分かった。

【0107】一方、重亜硫酸塩を添加しない重合反応系で得られた比較重合体(1)は、Mwが45,000となり、低分子量の重合体とはならなかった。また、この比較重合体(1)の耐ゲル能Qは3.11であり、高分子量化の影響により非常に耐ゲル性に劣るものとなっていた。

また、酸性条件下で重合反応を行わなかった比較重合体(2)のMwは63,000となり、重合体(1)および比較重合体(1)と比較しても非常に高分子量化されたものとなっていた。また、耐ゲル能Q値も4.24であり、耐ゲル性も非常に劣るものとなっていた。

【0108】このように、低分子量かつ耐ゲル性に優れた(メタ)アクリル酸系重合体を得るためには、開始剤系に重亜硫酸塩を用いるとともに、酸性条件下で重合することが重要であることが分かる。

【0109】次に、末端にスルホン酸基が導入されない条件下で得られた比較重合体(3)のMwは5,000であり、重合体(1)～(6)と比較しても遜色のない低分

子量の重合体となっているが、耐ゲル能Q値は3.92となった。これにより、重合体の末端にスルホン酸基が導入されていなければ、低分子量であっても、耐ゲル性には非常に劣ることが分かる。

【0110】さらに、疎水性単量体を加えた比較重合体(4)のMwは9,000であり、やはり低分子量の重合体となっているが、耐ゲル能Q値は2.54となった。これにより、疎水性単量体が導入されると、高濃度で低分子量の単量体が得られるものの耐ゲル性が低下することが分かる。

【0111】以上のように、本発明にかかる(メタ)アクリル酸系重合体の製造方法は、pH5未満の酸性条件下で、開始剤系として過硫酸塩および重亜硫酸塩をそれぞれ1種類以上組み合わせて用い、(メタ)アクリル酸を50mol%以上含む親水性の単量体を60mol%以上用いて、重合反応終了時の固形分濃度が40%以上となるように重合反応を行って得られるものであり、この製造方法により得られる本発明にかかる(メタ)アクリル酸系重合体は、重量平均分子量が3,000~15,000の範囲内にあり、末端にスルホン酸基を有するとともに、耐ゲル能Q値が2.0未満となっている。

【0112】それゆえ、本発明にかかる(メタ)アクリル酸系重合体は、低分子量であるとともに、末端のスルホン酸基により良好な分散能やキレート能に加えて、非常に優れた耐ゲル性を示すことができる。その結果、上記重合体は、無機顔料の分散剤やスケール防止剤、洗剤ビルダーなどとして好適に用いることができる。

【0113】

【発明の効果】本発明の請求項1記載の(メタ)アクリル酸系重合体は、以上のように、50~100mol%の(メタ)アクリル酸、および0~50mol%の、(メタ)アクリル酸に共重合可能な水溶性モノエチレン性不飽和単量体を水溶液中で重合してなる重合体であって、末端にスルホン酸基を有するとともに、次式、 $Q = \text{ゲル化度} \times 10^5 / \text{重量平均分子量}$ で定義される耐ゲル能Q値が2.0未満である構成である。

【0114】また、本発明の請求項2記載の(メタ)アクリル酸系重合体は、以上のように、上記請求項1記載の構成に加えて、重合平均分子量が3,000~15,000の範囲内にある構成である。

【0115】さらに、本発明の請求項3記載の(メタ)アクリル酸系重合体は、以上のように、上記請求項1または2記載の構成に加えて、重合反応が終了した時点での水溶液中の固形分濃度が40%以上となっている構成である。

【0116】それゆえ、上記各構成では、低分子量の重合体とはいえ、従来の耐ゲル性を有する重合体に比べて分子量が比較的大きくなっているにも関わらず、高いキレート能および分散能に加え、上記従来の重合体以上に

良好な耐ゲル性を示すことができる。しかも、その製造効率も極めて良好なものとなっている。そのため、上記(メタ)アクリル酸系重合体は、分散剤やスケール防止剤、洗剤ビルダーなどの用途に好適に用いることができる上に、従来の重合体よりもコスト的に非常に有利とすることができるという効果を奏する。

【0117】本発明の請求項4記載の(メタ)アクリル酸系重合体の製造方法は、以上のように、(メタ)アクリル酸を50mol%以上含む親水性の単量体を60mol%以上用いるとともに、該単量体を重合反応させる際のpHが5未満かつ中和度が40mol%未満であり、さらに開始剤系として、過硫酸塩および重亜硫酸塩をそれぞれ1種類以上組み合わせて用いる方法である。

【0118】また、本発明の請求項5記載の(メタ)アクリル酸系重合体の製造方法は、以上のように、(メタ)アクリル酸を50mol%以上含む親水性の単量体を60mol%以上用いるとともに、該単量体を重合反応させる際のpHが5未満かつ中和度が40mol%未満であり、さらに、重合反応終了時の固形分濃度が40%以上であるとともに、得られる重合体の重量平均分子量が3,000~15,000の範囲内にある方法である。

【0119】それゆえ、上記方法では、従来よりも高濃度の条件下で、低分子量の重合体を効率よく製造することができるという効果を奏する。

【0120】さらに、請求項4記載の方法の場合では、開始剤系を非常に良好に機能させることができるため、重合反応系に過剰な開始剤を添加する必要がなく、重合体の製造コストの上昇を抑制し、製造効率を向上させることができるという効果を併せて奏する。

【0121】また、請求項5記載の方法の場合では、得られる(メタ)アクリル酸系重合体が分散能、キレート能、および耐ゲル性といった各種性能を最も効果的に発揮することができる分子量の範囲内であり、しかも、このような重合体を、開始剤を増量させることなく高濃度かつ一段で重合することができる。そのため、濃縮工程を省略するなど生産性を大幅に向上させ、製造コストの上昇を効果的に抑制することができるという効果を併せて奏する。

【0122】本発明の請求項6記載の(メタ)アクリル酸系重合体の製造方法は、以上のように、上記請求項4記載の構成に加えて、過硫酸塩および重亜硫酸塩をそれぞれ1種類以上組み合わせて用いるに際し、過硫酸塩を重量比で1とした場合に、重亜硫酸塩を重量比で0.5~5の範囲内となるように用いるとともに、重合反応系に添加される過硫酸塩および重亜硫酸塩の合計量が単量体1mol当たり2~20g当量の範囲内である方法である。

【0123】それゆえ、上記方法では、得られる重合体が必要以上に高分子量化することが抑制される。そのため、重合反応系に重亜硫酸塩を加えることで、低分子量

の重合体を効率よく製造することができるという効果を 奏する。

THIS PAGE IS BLANK

THIS PAGE BLANK (USPTO)